# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

## SEPARATOR FOR STORAGE BATTERY AND SEALED LEAD-ACID BATTERY USING THIS SEPARATOR

Patent Number:

JP8130001

Publication date:

1996-05-21

Inventor(s):

NAKAZAWA YOSHIO; TANAKA YOSHITAKA

Applicant(s)::

JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD; G S KASEI KOGYO KK

Requested Patent:

JP8130001

Application

JP19940288821 19941028

Priority Number(s):

IPC Classification:

H01M2/16; H01M10/06; H01M10/34

EC Classification:

Equivalents:

#### **Abstract**

PURPOSE: To provide a separator for a storage battery with excellent high rate discharge performance and low cost.

CONSTITUTION: A storage battery separator is prepared by solidifying a paper sheet comprising 20-90wt% silica powder having a particle size of 30-200&mu m obtained by granulating hydrous amorphous silica, 10-50wt.% glass fiber, and 30wt.% or less acid resistant synthetic fiber with a resin binder. The storage battery separator with sufficient electrolyte retainability similar to a retainer mat without use of a large volume of expensive glass fibers different from a retainer type can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

#### (12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

#### 特開平8-130001

技術表示箇所

(43)公開日 平成8年(1996)5月21日

10/06

10/34

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-288821 (71)出願人 000004282

Z

平成6年(1994)10月28日

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町

1番地

(71)出願人 594192556

ジーエス化成工業株式会社

滋賀県伊香郡高月町大字井口字下ワサ田

1400番の1

(72)発明者 中澤 淑夫

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

日本電池株式会社内

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 蓄電池用セパレータ及びそれを用いた密閉鉛蓄電池

#### (57)【要約】

(22)出願日

【目的】 安価で、高率放電性能に優れた蓄電池用セバレータを提供すること。

【構成】 本発明になる蓄電池用セパレータは、含水無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒径が30万至200μmであるシリカ粉体20万至90重量%と、ガラス繊維10万至50重量%と、耐酸性合成繊維30重量%以下とを備えてなる抄紙体を樹脂パインダーで固化したことを特徴とする。これにより、リテーナ式のように高価なガラス繊維を多く使用すること無く、かつリテーナマットのように充分な保液性を有する蓄電池用セパレーターが提供できる。

0.8 μmガラス観報 100% 100% 100% シリカ粉体 ポリエステル超齢

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含水無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒径が30万至200μmであるシリカ粉体20万至90重量%と、ガラス繊維10万至50重量%と、耐酸性合成繊維30重量%以下とを備えてなる抄紙体を樹脂バインダーで固化したことを特徴とする蓄電池用セパレータ。

【請求項2】 請求項1記載の蓄電池用セパレータを用いた密閉型鉛蓄電池。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、蓄電池用セパレータ及びそれを用いた密閉型鉛蓄電池に関する。

[0002]

[0003]

【従来技術】近年、コードレス機器やポータブル機器の電源用、あるいはコンピュータのバックアップ用、自動車及び農機並びに小型船舶のエンジン始動用の電源、さらには電気車や電気自動車のサイクルユーズ用の電源として無保守、無漏液、ポジションフリーなどの特徴を持20つ密閉鉛蓄電池が広く使用されるようになってぎた。

【0004】これら多種の用途を持つ密閉鉛蓄電池には、リテーナ式、ゲル式、そして顆粒式の三つの方式がある。リテーナ式は、極細のガラス繊維を主体とし、それを抄紙した多孔性のセパレータに希硫酸電解液を含浸保持させるというものであり、ゲル式は、希硫酸電解液をコロイド状シリカや水ガラスでゲル状に非流動化して正負極板間および極板群の周囲に固着させるというものであり、顆粒式は、シリカ粉体の粗大な二次粒子を正負極板間および極板群の周囲に充填固定し、この粉体に希30硫酸電解液を含浸保持させるものである。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】リテーナ式の場合、セパレータの主体に高価な極細ガラス繊維を用いるため、セパレータ自体の値段が高くなるという問題がある。それゆえに、セパレータの主体を安価な合成繊維などに置き換えたセパレータが開発されているが、リテーナマットのように充分な保液性を有するまでには至っていない。

【0006】また密閉反応により蓄電池内部が減圧にな 40 ると、リテーナ式密閉鉛蓄電池の電槽外面が凹んで内部を圧迫する状態となるが、極細ガラス繊維主体のセパレータでは耐圧迫性が低いため、一緒に変形してしまう。この変形が生じると、セパレータから電解液が絞り出され、電池性能の低下を引き起こしたり、漏液をもたらしたりする。

【0007】一方ゲル式では、非流動化させた希硫酸電解液中の硫酸イオンの移動速度が遅いため高率放電性能が劣り、ゲル中から希硫酸電解液が分離して遊離液となると、電池外部への漏液が発生するおそれもある。

【0008】さらに顆粒シリカ式の密閉鉛蓄電池においては、期待する電池性能を得ようとすれば、このシリカ粉体を正負極板間に均一な厚みで、かつ緻密に充填することが必要となる。そのため、特開平第2-165570号公報に記載されているような一定の厚さを持つ隔離棒や特開平第4-51470号公報に記載されているような一定高さを有するリブを設けた薄いセパレータを正負極板間に配し、極間を一定に保つことにより、シリカ粉体を加震充填した時に正負極板間に均一な厚みで、かつ緻密に粉体が充填されるようになっている。しかしながら、この極間自体は非常に狭いので、均一な厚みで、かつ緻密に充填されたシリカ粉体層の形成にあたっては非常に傾雑な工程を取らざるを得ない。

[0009]

【発明が解決しようとする手段】そこで本発明は、含水 無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒径が30 乃至200 $\mu$ mであるシリカ粉体20乃至90重量% と、ガラス繊維10乃至50重量%と、耐酸性合成繊維30重量%以下とを備えてなる抄紙体を樹脂パインダーで固化したことを特徴とする密閉鉛蓄電池用セパレータおよびそれを用いた鉛蓄電池により、上記課題を解決するものである。

[0010]

【作用】本発明になる密閉鉛蓄電池用セパレータは、含水無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒径が30万至200 $\mu$ mであるシリカ粉体20万至90重量%と、ガラス繊維10万至50重量%と、耐酸性合成繊維30重量%以下とを備えてなる抄紙体を樹脂パインダーで固化したことを特徴とする。

[0011] これにより、リテーナ式に比べて高価なガラス繊維の使用量を少なくでき、その使用量減少に起因する電解液保持量の減少分をシリカ粉体による保液作用により補うので、セパレータとして充分な保液性を有することができるとともに、密閉反応による蓄電池内部が減圧により電槽外面が凹んで内部を圧迫する状態となっても、シリカ粉体によってリテーナ式のような変形が起こりにくくなり、圧迫されても電解液がセパレータから絞り出されにくくなる。

【0012】また、シリカ粉体あるいはガラス繊維の一部、叉はその両方の一部をポリエステル繊維と置換することにより、さらなる強度の向上やコストの低減ができる。

【0013】さらに、顆粒シリカ式のように、非常に狭い極間にシリカ粉体を均一な厚みで、かつ緻密に充填するような煩雑な工程を取ることもない。加えて、本発明になるセパレータは樹脂パインダーで固化されているので、蓄電池製造工程での取扱いがよい。

[0014]

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて具体的 50 に詳述する。 3

【0015】図1は本発明にかかる蓄電池用セパレータの構成材料の配合比検討概念図である。

【0016】蓄電池用セパレータの構成材料には電解液の保持とセパレーターの厚さ変形防止を目的としたシリカ粉体と、多孔度の向上、濡れ性の改善及び電気抵抗の低減に有効であるガラス繊維と、強度の向上とコストの低減を目的とした合成繊維とを用いた。シリカ粉体は、比表面積約250m²/gの含水無晶形二酸化ケイ素を平均粒子径50μmに造粒したものである。造粒に際しては、含水無晶形二酸化ケイ素に水を加えてよく混合 10し、乾燥させたあと所定の粒子径に粉砕した。ここでは\*

\*パインダーとして水を加えたが、水ガラスなどを用いて もよい。

[0017] ガラス繊維は繊維径0.8 $\mu$ m、長さ約0.26 $\epsilon$ mのものを用いた。

【0018】合成繊維には耐酸性を有するポリエステル 繊維を用いた。これらの構成材料を用いて、表1に示す ような配合比で湿式抄紙技術を利用し、16種類の蓄電 池用セパレータを試作した。

[0019]

【表1】

セパレータNa	シリカ粉体 (重量%)	ガラス繊維 (重量%)	ポリエステル繊維 (重量%)
1	1 0	5.0	4 0
2	2 0	5 0	3 0
3	3 0	3 0	4 0
4	3 0	6 0	1 0
5	3 5	5 0	1 5
6	4 0	4.0	2 0
7	4 5	5 0	5
8	5 0	1 0	4 0
9	6.0	3 0	1 0
1 0	6 0	2 0	2 0
1 1	6 0	1 0	3 0
1 2	7 0	2 0	1 0
1 3	8 0	5	1 5
1 4	8 5	5	1 0
1 5	9 0	1 0	0
1 6	9 5	5	0
17 (従来品)	0	100	0

図 1 中の番号は、表 1 に示したセパレータの番号を示している。表 1 に示した配合比で試作したセパレータを 1 40 2 V、 2 8 A h / 5 H R の密閉鉛蓄電池に組み込み、低率 (5 h R) 放電および低温高率放電の放電容量試験並びに  $7.5 \, \Box$  における J I S 軽負荷寿命試験を行った。比

較検討のために、極細ガラス繊維主体の従来型リテーナマットを用いて同一の密閉鉛蓄電池を組み立て、同一の電池性能試験を併せて行った。この結果を表2に示す。

[0020]

【表2】

5			6
セパレータNa	25℃, 5.6A 低率放電 容量 (Ah)	- 15℃, 150A 高率放電 容量 (Ah, V)	75℃ JIS軽負荷 備考 寿命回数 (サイクル)
1	24.0	5.0(9.1)	1 2 5 0
2	26.4	6.0(9.3)	2050
3	24.2	4.9 (9.0)	1550
4	25.5	5.1 (9.5)	1830
5	26.5	6.1(9.3)	2 1 8 0
6	26.5	6.2(9.2)	2 3 5 0
7	26.5	6.1(9.2)	2 2 2 0
8	24.6	5.0(8.9)	1750
9	26.7	5.8(9.2)	2250
1 0	26.7	6.3(9.3)	2 4 5 0
1 1	26.5	5.8(9.2)	2 1 8 0
1 2	26.7	6.5(9,5)	2 4 7 0
1 3	25.2	6.0(9.2)	1840
1 4	26.6	6.3(9.1)	2050
1 5	26.3	5.8(9.0)	2020
1 6	24.8	5.7(8.8)	. 1920
17 (従来品)	26.6	5.3(9.7)	1800

ここで試作したセパレータを用いた電池の低率放電容量 をみると、No. 1, 3, 8, 13, 16が著しく劣っ 30 ていた。他のセパレータはいずれも現行リテーナマット と同等の性能を示している。 .

【0021】No. 1, 3, 8がポリエステル繊維が4 0%含まれており、疎水性であるために保持液量が少な かったことが影響したものと思われ、またシリカ粉が多 すぎると硫酸の拡散が遅れるものと推測される。

【0022】しかしながら、No. 15のように、シリ 力粉が多くても、従来品と劣らないものがある。これ は、ガラス繊維が10%含まれているため、電解液の拡 散を改善しているものと考えられる。

【0023】次に、高率放電容量をみると、低率放電容 量と同様にNo. 1, 3, 8の電池がリテーナ式より劣 っており、ガラス繊維が60%含まれるNo.4も劣っ ている。さらに、シリカ粉が95%含まれるNo. 16 は高率放電電圧が9.00 V以下である。

【0024】次に、寿命性能をみると、上述のセパレー タを用いた電池の他にガラス繊維が5%しか含まれてい ないNo. 13が従来品より劣っている。

【0025】これらの結果から、現行品と同等以上の高 率放電性能を有するセパレータをみると、シリカ粉体が 50 径が30万至200μmであるシリカ粉体20万至90

20~90重量%、ガラス繊維が10~50重量%、合 成繊維が30重量%以下のものであることがわかる。

【0026】さらに、粒子径をかえて造粒したシリカ粉 体について同様の試験を行ったところ、粒子径が30~ 200μmのもので、同様の結果が得られた。

【0027】樹脂パインダーで固化しないセパレータは シリカ粉が組立中に分散してしまい、その取り扱いが非 常に煩雑となるので、バインダーを用いて固化する必用 がある。 バインダーとしては、充放電に及ぼす影響が 少ないものが好ましく、特にメタクリル酸系のもの、あ るいはスチレン・ブタジエンゴム系のものが良好であっ た。

【0028】耐酸性の合成繊維として、ここではポリエ ステル樹脂を用いたが、ポリアクリロニトリルなど耐酸 性を有するものであれば足りる。

【0029】尚、本発明における抄紙体とは、紙を抄く 抄紙技術を利用し、本発明になる蓄電池用セパレータの 構成材料を抄いて紙状にしたものを意味する。

[0030]

【発明の効果】本発明になる密閉鉛蓄電池用セパレータ は、含水無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒

特開平8-130001

重量%と、ガラス繊維10万至50重量%と、耐酸性合成繊維30重量%以下とを備えてなる抄紙体を樹脂パインダーで固化したことを特徴とする。

[0031] これにより、リテーナ式のように高価なガラス繊維を多く使用すること無く、かつリテーナマットのように充分な保液性を有し、また密閉反応による蓄電池内部が減圧により電槽外面が凹んで内部を圧迫する状態となっても、リテーナ式のような変形が起こりにくくなる。

【0032】また、ゲル式のように硫酸イオンの移動速 10 度が遅いということがなく、高率放電性能が低下することがない。

【0033】さらに、顆粒シリカ式のように、非常に狭

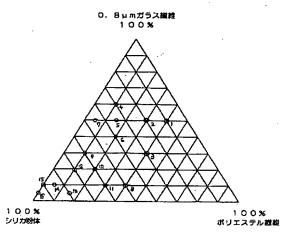
い極間にシリカ粉体を均一な厚みで、かつ緻密に充填するような煩雑な工程を取ることもない。加えて、本発明になるセパレータは樹脂パインダーで固化されているので、蓄電池製造工程での取扱いがよい。

【0034】それゆえに、本発明になる蓄電池用セパレーターを密閉型鉛蓄電池に用いることにより、従来に比べて、安価で、高率放電性能がよく、サイクル寿命性能の優れた密閉型鉛蓄電池を提供することが可能となった。本発明の工業的価値は極めて高い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる蓄電池用セパレータの構成材料 の配合比検討概念図である。

#### 【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 義隆

滋賀県伊香郡高月町大字井口字下ワサ田 1400番の1 ジーエス化成工業株式会社高 月工場内